

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63223101
PUBLICATION DATE : 16-09-88

APPLICATION DATE : 10-03-87
APPLICATION NUMBER : 62054990

APPLICANT : UNITIKA LTD;

INVENTOR : YANO NOBUYOSHI;

$(Cu_{100-(x+y)} - M_x - N_y)$ (Xは20～
60原子%, Yは10～30原子%である.)

INT.CL. : B22F 1/00

TITLE : PRODUCTION OF ALLOY POWDER

ABSTRACT : PURPOSE: To produce Cu alloy powder essentially consisting of an amorphous phase by mixing specific elements alone with Cu powder or mixing the same in the state of an alloy with Cu or powder of the metal alloys and treating the powder with a mechanical alloy method or further annealing the powder or mixing the same with oxide or nitride powder.

CONSTITUTION: The elements N of \geq one kinds selected from Al, Si, Sn, Ge, B, P, and C are added to the fine powder of Cu in the form of the alloy powder with Cu or alone and further the powder of the metal element M such as Nb, Ta, V, W, Cr, Mo, Co, Fe, etc., is mixed alone or at the ratio expressed by the formula with the form of the powder of the compd. with the elements N. Such powder mixture is ground and kneaded by a grinding mill made of a high-hardness metal or ceramics. Or further, the powder mixture is annealed at the temp. below the crystallizing temp. or is mixed with the fine powder of oxides such as MgO, ZrO₂, Al₂O₃ or nitrides such as ZrN, TiN, AlN. The Cu alloy powder which consists of the amorphous single phase or the alloy powder of the crystalline Cu phase and deposit or the amorphous phase as well as oxides and nitrides and has various excellent characteristics is produced.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-223101

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月16日

B 22 F 1/00

E-7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 合金粉末の製造法

⑰ 特 願 昭62-54990

⑱ 出 願 昭62(1987)3月10日

⑲ 発 明 者	増 本	健	宮城県仙台市上杉3丁目8-22
⑲ 発 明 者	井 上	明 久	宮城県仙台市川内亀岡町68
⑲ 発 明 者	木 村	久 道	宮城県亶理郡亶理町荒浜字藤平橋44
⑲ 発 明 者	松 木	謙 典	宮城県仙台市子平町13-16
⑲ 発 明 者	矢 野	錫 芳	京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
⑲ 出 願 人	増 本	健	宮城県仙台市上杉3丁目8-22
⑲ 出 願 人	ユニチカ株式会社		兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
⑲ 代 理 人	弁理士 児玉 雄三		

明 細 書

1. 発明の名称

合金粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 機械的合金法により合金粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N(NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M(MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を式 $(Cu_{100-(x+y)}-M_x-N_y)$ (Xは20~60原子%, Yは10~30原子%である。)で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法。

(2) 機械的合金法により合金粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N(NはAl, Si,

Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M(MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を式 $(Cu_{100-(x+y)}-M_x-N_y)$ (Xは20~60原子%, Yは10~30原子%である。)で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得、次いで、この粉末を焼なまし処理して、組織が非晶質相と析出物又は結晶質Cu相と析出物である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法。

(3) 機械的合金法により合金粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N(NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M(MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M-N粉末及びN粉末から

特開昭63-223101 (2)

なる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を式 $(Cu_{100-(x+y)} - M_x - N_y)$ (Xは20～60原子%, Yは10～30原子%である。) で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得、次いで、この粉末と酸化物又は窒化物粉末とを混合して、組織が非晶質相と酸化物又は窒化物である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非晶質相、非晶質相と析出物、結晶質相と析出物又は非晶質相と酸化物又は窒化物からなる合金粉末の製造法に関するものである。

(従来の技術)

従来より、非晶質合金、金属粒子分散型合金を作製する最も一般的な方法として、液体急冷法があげられる(「アモルファス合金その物性と応用」朝アグネ、第6～11頁参照)。この方法では、金属を溶融状態から $10^4 \sim 10^6$ °C/sec という冷却速度で金属ロール又は水中に噴出することに

より、薄帯、細線、粉末状材料を容易に作製できる。中でも、この方法により作製された粉末は、その後の成型により所望の形状にできるという点で、広い分野での応用が考えられている。

一方、最近、非晶質合金粉末を作製する新しい方法として、特開昭61-250122号公報記載の拡散反応による製造法がある。

(発明が解決しようとする問題点)

前記した液体急冷法で非晶質合金粉末を得るには、状態図において共晶組成近傍や化合物組成近傍に限られていることから、その合金成分には自ずと制約がある。

一方、拡散反応による製造法も、液体急冷法と同じ組成範囲のものしか得られず、新しい合金組成での非晶質化は見い出されていない。

したがって、この液体急冷法や拡散反応で得ることのできない合金組成で非晶質相が得られれば、ユニークな性質を発揮し、用途拡大に結びつくものと考えられ、今まで得ることができなかった合金組成で、しかも簡単な方法で得ることができる

。非晶質合金粉末が強く望まれている。

(問題点を解決するための手段)

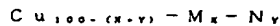
本発明者らは、これらの事情に鑑み、今まで液体急冷法や拡散反応で得ることのできない合金組成で、しかも簡単な方法で合金粉末を得ることのできる製造法を提供することを目的として鋭意研究した結果、特定金属又は合金粉末を特定の混合比で混合して機械的合金法により製造すると、非晶質相の合金粉末が得られ、この非晶質相の合金粉末を焼なまし処理することによって、非晶質相と均一に分散した析出物又は結晶質Cu相と均一に分散した析出物を有する合金粉末が、また、この非晶質相の合金粉末と酸化物又は窒化物粉末とを混合して機械的合金法により製造することによって、非晶質相と酸化物又は窒化物を有する合金粉末が得られることを見い出し、さらに、これらの粉末が超伝導性、機械的特性、耐食性、磁気的特性等のユニークな特性を有していることを見い出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は、機械的合金法により合金

粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N (NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素) 粉末、M (MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素) 粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を下記式



(Xは20～60原子%, Yは10～30原子%である。) で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法。機械的合金法により合金粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N (NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素) 粉末、M (MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素) 粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を下記式



(Xは20～60原子%, Yは10～30原子%である。)で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得、次いで、この粉末を焼なまし処理して、組織が非晶質相と析出物又は結晶質Cu相と析出物である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法及び機械的合金法により合金粉末を製造するに際し、Cu粉末、Cu-N(NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M(MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を下記式



(Xは20～60原子%, Yは10～30原子%である。)で示される割合で混合して、組織が非晶質相である合金粉末を得、次いで、この粉末と

酸化物又は窒化物粉末とを混合して、組織が非晶質相と酸化物又は窒化物である合金粉末を得ることを特徴とする合金粉末の製造法を要旨とするものである。

まず、本発明の第1発明について説明すると、原料としてCu粉末、Cu-N(NはAl, Si, Sn, Ge, B, P, Cからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M(MはNb, V, Ta, W, Cr, Mo, Co, Feからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素)粉末、M-N粉末及びN粉末からなる群より選ばれる少なくとも二種の粉末を用い、式 $\text{Cu}_{100-(x+y)} - \text{M}_x - \text{N}_y$ (Xは20～60原子%, Yは10～30原子%である。)で示される割合で混合して、機械的合金法で製造することが必要である。

この機械的合金法は、例えば、「軽金属」VOL. 32, No 12, P 688～695 (1982)の文献に記載されているごとく、上記粉末を高硬度の金属製あるいはセラミックス製のボールとともに、ボールの材質と同じ円筒の容器に入れて粉砕混練す

るもので、このときの粉砕混練する時間としては、10～40時間であることが好ましく、特に15～30時間が好ましい。また、原料として用いる粉末の大きさとしては、200μm以下が適当であり、100μm以下が好ましい。

本発明において、上記した原料として用いる粉末を、上記の式を満足させるように混合することが必要で、Xが20原子%未満又は60原子%を超えると、まったく非晶質化しないか、あるいは一部結晶化して、非晶質相の合金粉末を得ることができない。また、Yが10原子%未満又は30原子%を超えると、これもまったく非晶質化しないか、あるいは一部結晶化して、非晶質相の合金粉末を得ることができない。

このとき、上記原料に酸化物又は窒化物の合金粉末を混合することもできる。これを混合すると、組織が非晶質相と酸化物又は窒化物である合金粉末を得ることができる。この酸化物としては、例えば、MgO, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, ZnO等があげられ、窒化物としては、例えば、ZrN,

TiN, AlN等があげられ、これらを体積率で7%以下になるように混合することが好ましい。

次に、第2発明について説明すると、第1発明で得られた非晶質相の合金粉末を焼なまし処理すると、非晶質相に分散した析出物又は結晶質Cu相に分散した析出物の合金粉末が得られ、この非晶質相に分散した析出物を得るためには、結晶化温度以下、特に700℃未満で焼なましすることが望まれ、そのときの時間としては、2～10時間が好ましく、特に3～7時間が好ましい。また、結晶質Cu相に分散した析出物を得るためには、700～900℃の温度で焼なましすることが望まれ、そのときの時間としては、5～20時間が好ましい。

さらに、第3発明について説明すると、第1発明で得られた合金粉末と、上記の酸化物又は窒化物とを混合して機械的合金法により粉砕混練すると、非晶質相と酸化物又は窒化物の合金粉末が得られ、これらを前記した体積率が7%以下になるように混合することが好ましい。

特開昭63-223101 (4)

本発明の第1発明では、通常の凝固法は勿論のこと、液体急冷法でさえも均一な合金にできなかったものを、非晶質相という極めて均一な組成の合金粉末が得られ、例えば、Cu-(Nb, V, Ta)-(Sn, Al, Si, Ge)合金組成からなる非晶質単相の粉末は超伝導材料の原料として、Cu-(Cr, Mo, W)-(Si, P, C, B)合金組成からなる非晶質単相の粉末は高強度、高耐食の導電材料の原料として、Cu-(Co, Fe)-(Si, Al, P, C, B)合金組成からなる非晶質単相の粉末は各種電気、電子部品材料の原料として特に優れている。

本発明の第2発明では、第1発明の合金粉末を焼なまし処理することにより、非晶質相と析出物又は結晶質Cu相と析出物の合金粉末が得られ、非晶質相と析出物合金粉末では、非晶質単相よりも超伝導性、機械的特性、磁気的特性に優れた合金粉末となる。また、結晶質Cu相と析出物の合金粉末では、導電性を有し、かつ超伝導性あるいは機械的特性の優れた合金粉末となる。

本発明の第3発明では、非晶質相と酸化物あるいは窒化物の合金粉末であることから、特に機械的特性に優れた合金粉末になる。

さらに、本発明における合金粉末は、加工性に優れているため、組織を変えることなく、所望の形状に成型でき、バルク材として多方面に利用できることから、各種工業用材料、複合材料、超伝導材料、触媒等に広く用いることのできる材料である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。
実施例1～21、比較例1～9

表1、2に示す合金組成になるように、粒径約50μmのCu、Nb、V、Ta、Mo、Cr、W、Co、Fe、Sn、Si、Ge、Al、B、C及びPの粉末を直径10mmのWC製のボールとともにWC製の円筒容器に入れ、17時間粉砕混練して合金粉末を作製した。

このようにして得た合金粉末の組織を、X線回折により判定した。

その結果を表1、2に示す。

表 1

	合 金 組 成 (原子%)								組 織
	Cu	Nb	V	Ta	Sn	Si	Ge	Al	
比較例1	87	5			8				非晶+結晶
実施例1	55	32			13				非晶質単相
" 2	45	38			17				"
" 3	48	41				11			"
比較例2	78		14		8				非晶+結晶
実施例4	66		21		13				非晶質単相
" 5	58		27			15			"
" 6	29		48			23			"
比較例3	5		64				31		結 晶
実施例7	64			24				12	非晶質単相
" 8	54			31		15			"
" 9	44			39		17			"
" 10	40			43				17	"
" 11	34			46				20	"
比較例4	15			43				42	結 晶

表 2

	合 金 組 成 (原子%)									組 織
	Cu	Mo	Cr	W	Co	Fe	B	C	P	
比較例5	88	5						7		非晶+結晶
実施例12	56	31						13		非晶質単相
" 13	44	45						11		"
比較例6	90		3					7		非晶+結晶
実施例14	67		21					12		非晶質単相
" 15	40		45					15		"
比較例7	94			2			4			非晶+結晶
実施例16	60			26			14			非晶質単相
" 17	51			37			12			"
比較例8	77				16			7		非晶+結晶
実施例18	56				31			13		非晶質単相
" 19	44				39			17		"
比較例9	73					18		9		非晶+結晶
実施例20	56					31		13		非晶質単相
" 21	47					39		14		"

表1、2より明らかなごとく、実施例1～21は、本発明により得られた合金粉末で、非晶質単相となっている。また、比較例1～9においては、非晶質相と結晶相の混合あるいは結晶相のみとなり、非晶質単相は得られなかった。

次に、上記で得た実施例1 ($\text{Cu}_{55}\text{Nb}_{22}\text{Sn}_{13}$ (原子%)) の非晶質単相の合金粉末を、プレス成型機により、幅5mm、厚さ1mmの材料を作製した。この材料の超伝導性を、クライオスタットを用いて直流四端子法で電気抵抗の測定により行ったところ、超伝導遷移温度 (T_c) が4.4 Kで、超伝導から常伝導への遷移幅 (ΔT_c) が0.03 Kという非常にせまい、良好な超伝導特性を示した。

また、実施例15 ($\text{Cu}_{40}\text{Cr}_{45}\text{P}_{15}$ (原子%)) の非晶質単相の合金粉末を、1 N HCl 中30℃で8時間浸漬したところ、まったく腐食されないという良好な耐食性を示した。

実施例22

実施例1 ($\text{Cu}_{55}\text{Nb}_{22}\text{Sn}_{13}$ (原子%)) により得た非晶質単相の合金粉末を、300℃で5時

間焼なまし処理して合金粉末を得た。この合金粉末をX線回折により組織を調べたところ、非晶質相と析出物 (Nb_3Sn) 相であった。

次に、この粉末をプレス成型機により、幅5mm、厚さ1mmの材料にし、実施例1と同様の方法で超伝導性を測定したところ、超伝導から常伝導への遷移幅 ($\Delta T_c = 0.03 \text{ K}$) を広げることなく、超伝導遷移温度 (T_c) が8.9 Kという、非晶質単相よりさらに優れた特性を示した。

実施例23

実施例1 ($\text{Cu}_{55}\text{Nb}_{22}\text{Sn}_{13}$ (原子%)) により得た非晶質単相の合金粉末を、800℃で10時間焼なまし処理して合金粉末を得た。この合金粉末をX線回折により組織を調べたところ、結晶質Cu相と析出物 (Nb_3Sn) 相であった。

次に、この粉末をプレス成型機により、幅5mm、厚さ1mmの材料にし、実施例1と同様の方法で超伝導性を測定したところ、超伝導遷移温度 (T_c) が16.8 Kと飛躍的に向上した。

実施例24

C製のボールとともにWC製の円筒容器内に入れ、14時間粉砕混練して合金粉末を作製した。

このようにして得た合金粉末の組織をX線回折により判定したところ、非晶質相とAlNとからなる組織であった。

次に、この粉末をプレス成型機により、幅5mm、厚さ1mmの材料にし、実施例1と同様の方法で超伝導性を測定したところ、実施例1と同じ超伝導性を示した。

さらに、この合金粉末の硬度をビッカース硬度計で室温で測定したところ、非晶質単相では560 DPNであったものが、非晶質相とAlNの合金粉末では620 DPNにまで上昇した。

(発明の効果)

本発明によれば、簡単な方法で非晶質単相、非晶質相に均一に分散した析出物、結晶質Cu相に均一に分散した析出物、非晶質相と均一に分散した酸化物又は窒化物の組織を有している合金粉末が得られ、この合金粉末は、機械的性質、電氣的、磁氣的性質、超伝導性、耐食性、耐摩耗性に優れ

実施例1 ($\text{Cu}_{55}\text{Nb}_{22}\text{Sn}_{13}$ (原子%)) で得た非晶質単相の合金粉末95% (体積率) と、 Al_2O_3 粉末5% (体積率) とを、直径10mmの珪藻製のボールとともに珪藻製の円筒容器内に入れ、23時間粉砕混練して合金粉末を作製した。

このようにして得た合金粉末の組織をX線回折により判定したところ、非晶質相と Al_2O_3 とからなる組織であった。

次に、この粉末をプレス成型機により、幅5mm、厚さ1mmの材料にし、実施例1と同様の方法で超伝導性を測定したところ、実施例1と同じ超伝導性を示した。

さらに、この合金粉末の硬度をビッカース硬度計で室温で測定したところ、非晶質単相では560 DPNであったものが、非晶質相と Al_2O_3 の合金粉末では640 DPNにまで上昇した。

実施例25

実施例1 ($\text{Cu}_{55}\text{Nb}_{22}\text{Sn}_{13}$ (原子%)) で得た非晶質単相の合金粉末97% (体積率) と、AlN粉末3% (体積率) とを、直径20mmのW

特開昭63-223101(6)

ている。

また、本発明によって得られた合金粉末は、加工性に優れていることから、所望の形状に成型することができる。

さらに、本発明によれば、数千μ程度の微細粉末にもすることが可能である。

特許出願人 増 本 健
ユニチカ株式会社
代理人 児 玉 雄 三